

BRIEF COMMUNICATION

Analyse Structurale par Spectroscopie Raman et Infrarouge de Quelques Phosphates de Cuivre de Type Nasicon

Ghislaine Le Polles, Jean-Jacques Videau et Roger Olazcuaga

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS, 162 Avenue du Dr. A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France

et

Michel Couzi

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received July 1, 1996; accepted July 8, 1996

Les spectres Raman et Infrarouge des phosphates de cuivre de type Nasicon $\text{Cu}^I\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Zr}$) ont été étudiés. Une analyse de groupe facteur a permis de préciser les modes internes de l'anion PO_4^{3-} . Des diagrammes de corrélation pour différentes symétries du site de PO_4 dans le type structural Nasicon ont été proposés. L'évolution des spectres est corrélée avec celle de la structure Nasicon. © 1996 Academic Press

The Raman and infrared absorption spectra of Nasicon-type copper phosphates with formulas $\text{Cu}^I\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, and $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Zr}$) have been investigated. A factor group analysis leads to determination of internal modes of the PO_4^{3-} anion. Correlation diagrams for various site symmetries of PO_4 in the Nasicon-type structure have been proposed. The evolution of the spectra is discussed in relation with the structure. © 1996 Academic Press

1. INTRODUCTION

Les spectroscopies de vibration apparaissent souvent bien adaptées pour l'obtention d'informations structurales sur certains matériaux. Elles sont sensibles aux modifications à courte distance intervenant par exemple dans les réseaux de tétraèdres, lors des changements de composition notamment. Dans ce contexte un certain nombre d'études Infrarouge ou Raman ont été réalisées sur les phosphates de type Nasicon. Ainsi M. BARJ *et al.* ont corrélié les distorsions structurales aux modes de vibration des ions conducteurs dans les réseaux hôtes des systèmes $\text{M}_2\text{O}-\text{M}'\text{O}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Li, Na, K, Ag; M}' = \text{Hf, Zr, Sc, Ti}$) (1). Cette étude a été poursuivie par

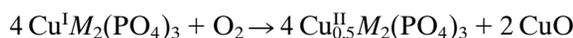
P. TARTE qui a analysé les spectres vibrationnels des phosphates rhomboédriques de type $\text{M}^I\text{M}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; M}^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn, Ti, Zr, Hf}$) (2) puis plus récemment complétée par les composés $\text{AgM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{CuM}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ (3). Il nous a paru intéressant d'étendre ces résultats à de nouveaux phosphates de cuivre de type Nasicon $\text{Cu}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ainsi qu'à leurs dérivés hydrogénés ($x = 1$ pour Cu(I) ; $x = 0,5$ pour Cu(II) ; $M = \text{Ti, Zr}$), dans lesquels les taux variables de cuivre monovalent ou divalent entraînent l'apparition de propriétés remarquables en luminescence et en catalyse (4 à 8).

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Préparation

$\text{Cu}^I\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Zr}$). Les phosphates $\text{Cu}^I\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Zr}$) sont obtenus selon des modes opératoires différents. $\text{Cu}^I\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ résulte de l'action à l'état solide de TiP_2O_7 sur un mélange de Cu, de CuO et de TiO_2 en proportions stoechiométriques. $\text{Cu}^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ est préparé par action, en tube scellé sous vide, du cuivre métallique sur un mélange préalablement calciné à 800°C de composition $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (9, 10).

$\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Zr}$). $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cu}_{0,5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ sont respectivement obtenus par voie solide par calcination sous courant d'oxygène de $\text{Cu}^I\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ et de $\text{Cu}^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ à 500°C selon la réaction:



$M = \text{Ti, Zr}$.

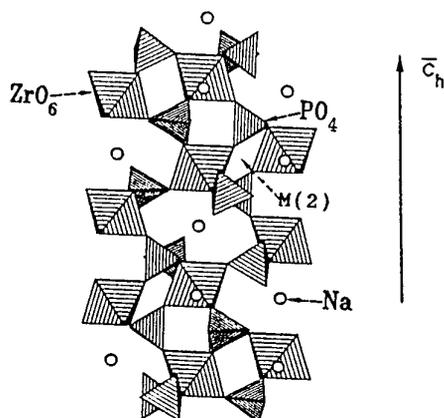


FIG. 1. Enchaînement des octaèdres ZrO_6 et des tétraèdres PO_4 dans le réseau $NaZr_2(PO_4)_3$.

Après élimination de CuO par lavage dans $HNO_3(2N)$ à chaud, le résidu est calciné pendant 15 h à $600^\circ C$ (9, 10).

$H_{0,5}Cu_{0,5}Zr_2(PO_4)_3$ et $H_xCu_{0,5-x}^{II}Cu_x^{IV}Ti_2(PO_4)_3$. Les phosphates hydrogénés s'obtiennent par réduction de $Cu_{0,5}^{II}M_2(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$) à $400^\circ C$ sous courant d'argon-hydrogène (10% H_2) (10).

Une étude par RPE révèle l'existence dans le cas du titane d'un taux de cuivre divalent non négligeable ($\approx 5\%$) malgré plusieurs recuits successifs sous $Ar-H_2$. Nous formulons donc ce matériau: $H_xCu_{0,5-x}^{II}Cu_x^{IV}Ti_2(PO_4)_3$.

2.2. Techniques spectroscopiques

Les spectres de diffusion Raman de $Cu^{IV}Zr_2(PO_4)_3$ et de $Cu_{0,5}^{II}M_2(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$) ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre JOBIN YVON RAMANOR HG25 à double monochromateur, équipé

d'un laser à argon ionisé SPECTRAPHYSICS de modèle 165. La raie d'émission à 514,5 nm utilisée pour l'excitation avait une puissance de l'ordre de 0,5 W. Dans ces conditions les spectres de $Cu^{IV}Ti_2(PO_4)_3$ et de $H_{0,5}Cu_{0,5}^{II}M_2(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$) n'ont pu être obtenus. Les composés du titane absorbent, en effet, dans la région de la longueur d'onde excitatrice du laser. Les phosphates hydrogénés présentent de leur côté une fluorescence dont l'intensité saturé le système de détection. Les spectres d'absorption Infrarouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à réseau PERKIN-ELMER 983. Les échantillons sont sous forme de poudres polycristallines en suspension dans du nujol.

3. RAPPELS STRUCTURAUX

La structure Nasicon, initialement décrite par L. HAGMAN pour $NaZr_2(PO_4)_3$, est constituée d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres ZrO_6 liés par les sommets (Fig. 1) (11). La charpente présente deux sites pour les ions alcalins appelés $M(1)$ et $M(2)$. Ces sites peuvent être totalement vides comme dans $NbTi(PO_4)_3$ (12), partiellement occupés pour $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ (13) ou totalement occupés pour $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ (14).

Parmi les phosphates de cuivre de type Nasicon la structure de $Cu^{IV}Ti_2(PO_4)_3$ a été déterminée par diffraction de neutrons et par diffraction X (6,15), celle de $Cu^{IV}Zr_2(PO_4)_3$ a été également précisée selon la méthode de Rietveld (16). Ces phases sont isotypes de $NaZr_2(PO_4)_3$ et cristallisent dans le système rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}c$ avec $Z = 3$, soit six groupements PO_4^{3-} par maille).

La structure Nasicon présente divers types de modifications structurales qui résultent d'une distribution ordonnée des ions alcalins dans le squelette (17 à 21). La déformation

TABLEAU 1
Diagramme de corrélations en symétrie C_2 du site de $(PO_4)^{3-}$ dans la structure Nasicon pour les groupes spaciaux $R\bar{3}c$ et $C2/c$

Symétrie de site	T_d (PO_4 isolé)	Groupe spatial	$R\bar{3}c$	$C2/c$
		C_2	D_{3h}	$C2/h$
$A_1(Ra): \nu_1$		$A(Ra, Ir): \nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4$	$A_{1g}(Ra): \nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4$	$A_g(Ra): 2\nu_1, 4\nu_2, 4\nu_3, 4\nu_4$
A_2 inactive			$A_{2g}: 2\nu_3, 2\nu_4$	
$E(Ra): \nu_2$			$E_g(Ra): \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$	$B_g(Ra): \nu_1, 2\nu_2, 5\nu_3, 5\nu_4$
T_1 inactive			$A_{1u}: \nu_1, 2\nu_2, \nu_3, \nu_4$	$A_u(IR): 2\nu_1, 4\nu_2, 4\nu_3, 4\nu_4$
			$A_{2u}(IR): 2\nu_3, 2\nu_4$	
$T_2(Ra, Ir): \nu_3, \nu_4$		$B(Ra, Ir): 2\nu_3, 2\nu_4$	$E_u(IR): \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4$	$B_u(IR): \nu_1, 2\nu_2, 5\nu_3, 5\nu_4$

TABLEAU 2
Diagramme de corrélations en symétrie C_1 du site de $(PO_4)^{3-}$ dans la structure dérivée du type Nasicon et de groupe spatial $P1$ ($Z = 4$)

T_d	C_1	$x6^*$	C_i
A_1 (Ra): ν_1			A_g (Ra): $6\nu_1, 12\nu_2, 18\nu_3, 18\nu_4$
A_2			
E (Ra): ν_2		A (Ra, IR): $\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 + 3\nu_4$	
T_1			A_u (IR): $6\nu_1, 12\nu_2, 18\nu_3, 18\nu_4$
T_2 (Ra, Ir): ν_3, ν_4			

* Un PO_4 en position générale génère deux PO_4 en symétrie C_i : il faut donc 6 familles pour décrire les 12 PO_4 existants.

TABLEAU 3
Fréquences Infrarouge observées pour les différents phosphates de cuivre de structure Nasicon étudiés

$Cu^I Zr_2(PO_4)_3$	$Cu^{II}_0.5 Zr_2(PO_4)_3$	$H_{0.5} Cu^I_{0.5} Zr_2(PO_4)_3$	$Cu^I Ti_2(PO_4)_3$	$Cu^{II}_0.5 Ti_2(PO_4)_3$	$H_{0.5} Cu^{II}_{0.5-x} Cu^I_x Ti_2(PO_4)_3$	Attribution
		3450			3400	ν_{OH}
		1280		1280	1290	δ_{OH}
				1260		
1210	1220		1230			ν_1
1150	1195	1200		1200	1200	
	1135	1160			1180	
	1110	1110	1105	1100	1100	
	1090					
1070	1075	1070	1070	1060		
1045	1050			1040		
1020	1030	1030	1020		1030	ν_3
	1015			1010	1000	
				995		
965	980	960	975	970	970	
	940			940	940	
	925			920	920	
	910			880	890	
		820			850	ν_{P-OH}
	680			700		
	660					
645	645	640	640	650	640	ν_4
630	630			605		
	600	600		600	600	
	580		580	580	580	
560	570	570			560	
	550			550		
		530			520	γ_{OH}
	490			500		
	480			480		
460				460		
	450	450	450	450	450	ν_2
	430			425		
395	395			400	400	
	375		370	370	370	
355	350	340		340	350	
320	330		300	300	290	Vibrations externes et de réseau
		280	230	285	250	
250		250		230		
190						

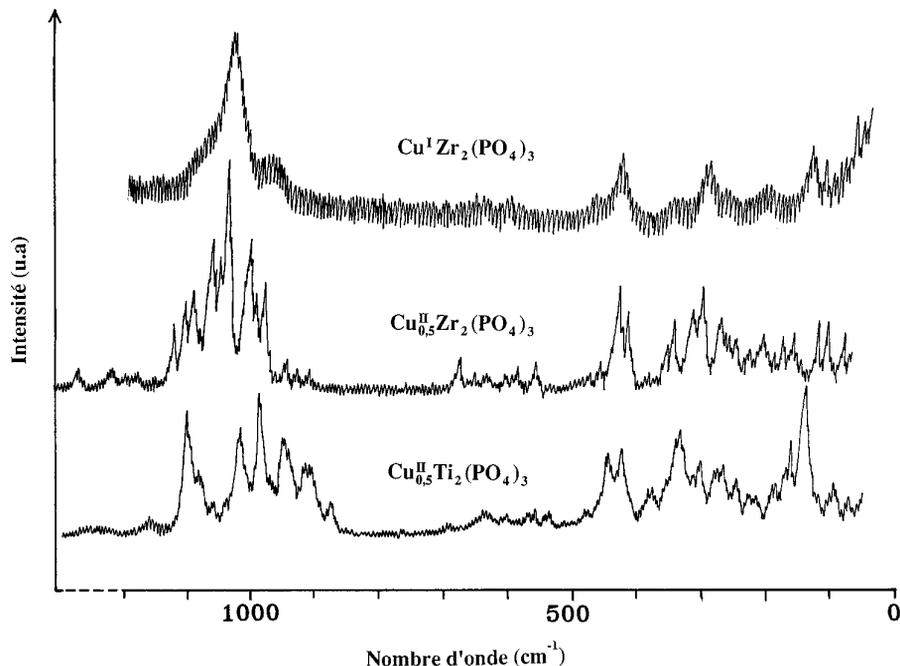


FIG. 2. Spectres Raman de $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Cu}_{0.5}^{\text{II}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$.

la plus fréquente se traduit par une distorsion monoclinique ($C2/c$) mise en évidence par H.Y.P. Hong et due à des rotations de tétraèdres les uns par rapport aux autres (14). C'est le cas pour les phosphates hydrogénés $\text{H}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{H}_x\text{Cu}_{0.5-x}^{\text{II}}\text{Cu}_x^{\text{I}}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (10). La maille cristallographique ($C2/c$), de multiplicité deux, contient $Z = 4$ unités formulaires, de sorte que la maille primitive corresponde à $Z = 2$ (comme pour $R\bar{3}c$); le groupe d'espace $C2/c$ est donc un sous-groupe isotranslationnel de $R\bar{3}c$.

Les phosphates $\text{Cu}^{\text{I}}M_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) présentent bien, à température ambiante, une distorsion monoclinique mais leurs spectres de diffraction n'ont pu être indexés qu'avec un paramètre c double de celui de la maille $C2/c$. Dans l'hypothèse vraisemblable d'existence de relations de groupe à sous-groupe, le doublement du paramètre c implique ici un abaissement de la symétrie cristalline: soit C_2 , soit $P\bar{1}$, celui-ci étant lié au glissement selon c au sein de la maille $C2/c$. La présence de raies de diffraction correspondant à $h + k \neq 2n$ exclut le groupe C_2 (10).

4. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION IR ET DE DIFFUSION RAMAN

4.1. Modes de vibrations du groupement PO_4 et diagrammes de corrélation

A l'état isolé le groupement PO_4 possède une symétrie T_d présentant quatre modes de vibrations internes: $A_1(\nu_1)$,

$E(\nu_2)$, et $T_2(\nu_3$ et $\nu_4)$. Tous sont actifs en Raman alors que seules les vibrations T_2 sont actives en IR. Les modes ν_1 , ν_3 correspondent aux élongations des liaisons P-O et ν_2 , ν_4 aux déformations angulaires OPO.

Dans la maille cristalline la présence des autres atomes et des couplages dynamiques entre ions PO_4^{3-} , modifie le champ interne de ces derniers en abaissant leur symétrie, provoquant ainsi une multiplication du nombre de raies de vibrations. Le dénombrement de ces vibrations peut-être prévu par la théorie des groupes. Ainsi différents diagrammes de corrélation des vibrations du groupement PO_4 au sein de la structure Nasicon peuvent-ils être établis selon les groupes d'espace mentionnés précédemment.

Les tableaux 1 et 2 regroupent les diagrammes de corrélations possibles envisagées à partir des informations cristallographiques obtenues pour les différentes phases étudiées.

Le passage d'un groupement PO_4 isolé (symétrie T_d) dans un environnement de symétrie ponctuelle C_2 (groupe facteur D_{3d} dans la structure Nasicon de groupe spatial $R\bar{3}c$ donne naissance à une augmentation du nombre de bandes actives en Raman et IR. Les vibrations internes attendues sont:

En Raman: 6 modes de valences: $2\nu_1(A_{1g}, E_g)$ et $4\nu_3(A_{1g}, E_g)$
8 modes de déformation: $4\nu_2(A_{1g}, E_g)$ et $4\nu_4(A_{1g}, E_g)$

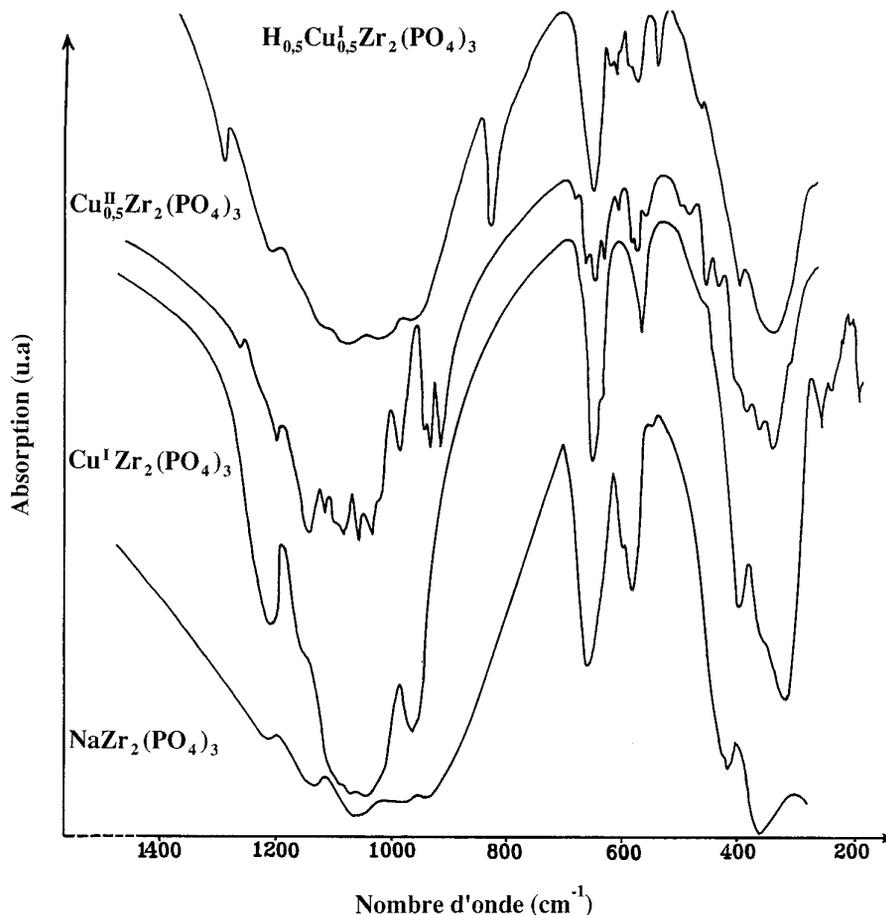


FIG. 3. Spectres IR de $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$.

En IR: 6 modes de valence: $\nu_1(E_u)$ et $5\nu_3(A_{2u}, E_u)$
7 modes de déformation: $2\nu_2(E_u)$ et $5\nu_4(A_{2u}, E_u)$,

les composantes A_{2g} et A_{1u} n'étant actives ni en Raman, ni en IR.

Dans la maille monoclinique de type Nasicon de symétrie $C2/c$, il existe deux familles d'ions PO_4^{3-} , l'une correspondant à une symétrie de site C_2 (multiplicité 2), l'autre à une position générale (site C_1 de multiplicité 4). On retrouve ainsi les six entités PO_4^{3-} de la maille primitive. Le diagramme de corrélation devient plus complexe, mais on peut obtenir le résultat directement en utilisant la corrélation entre les groupes ponctuels D_{3d} (maille $R\bar{3}c$) et C_{2h} (maille $C2/c$), puisque $C2/c$ est un sous-groupe de $R\bar{3}c$ (tableau 1). On trouve ainsi:

En Raman: 12 modes de valence: $3\nu_1(Ag, Bg)$ et $9\nu_3(Ag, Bg)$

15 modes de déformation: $6\nu_2(Ag, Bg)$ et $9\nu_4(Ag, Bg)$

En IR: 12 modes de valence: $3\nu_1(Au, Bu)$ et $9\nu_3(Au, Bu)$
15 modes de déformation: $6\nu_2(Au, Bu)$ et $9\nu_4(Au, Bu)$

Enfin le dénombrement théorique des modes internes des groupements PO_4^{3-} dans l'hypothèse du groupe spatial $P_{\bar{1}}$, donne 24 modes de valence ($6\nu_1$ et $18\nu_3$) et 30 modes de déformation ($12\nu_2$ et $18\nu_4$) aussi bien en diffusion Raman (composante Ag) qu'en spectroscopie IR (composante Au). Notons que dans la maille $P_{\bar{1}}$, ($Z = 4$) tous les ions phosphate sont en positions générales (sites C_1 de multiplicité 2). Il est donc nécessaire d'introduire six familles d'ions phosphate pour rendre compte des douze PO_4^{3-} contenus dans la maille (Tableau 2). Dans tous les cas (groupes d'espace possédant un centre d'inversion), les coïncidences éventuelles entre fréquences Raman et IR ne peuvent être qu'accidentelles.

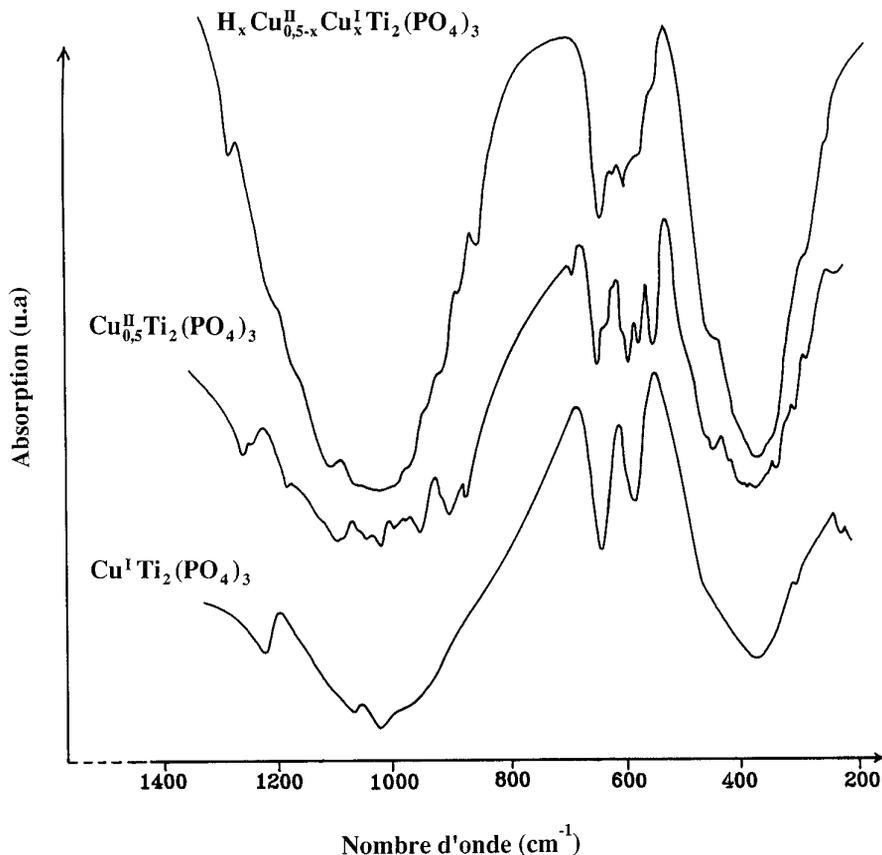


FIG. 4. Spectres IR de $H_x Cu_{0.5-x}^{II} Cu_x^{I} Ti_2 (PO_4)_3$, $Cu_{0.5}^{II} Ti_2 (PO_4)_3$ et de $Cu^{I} Ti_2 (PO_4)_3$.

4.2. Résultats et interprétation

D'une façon générale les spectres Raman et IR présentent trois régions:

—entre 1250 et 900 cm^{-1} : vibrations de valence des liaisons P-O (ν_1 et ν_3),

—entre 700 et 400 cm^{-1} : vibrations de déformation des angles OPO (ν_2 , ν_4), ν_2 se situant vers 400 cm^{-1} et ν_4 au voisinage de 600 cm^{-1} ,

—entre 400 et 50 cm^{-1} apparaissent les vibrations externes et de réseau.

Le tableau 3 récapitule l'ensemble des fréquences observées pour les différents phosphates de cuivre étudiés.

$Cu^I M_2 (PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$). Le spectre Raman de $Cu^I Zr_2 (PO_4)_3$ est représenté à la figure 2. Il présente entre 1250 et 900 cm^{-1} deux bandes et un épaulement pouvant contenir les six modes de valence prévus. De 700 à 400 cm^{-1} , quatre bandes de déformation ν_4 sont attendues vers 600 cm^{-1} , deux seulement sont visibles, elles sont d'intensité très faible. Enfin pour les quatre composantes ν_2 attendues vers 400 cm^{-1} , nous ne distinguons que deux raies larges. Les bandes à plus basses fréquences sont des vibra-

tions du réseau, elles correspondent aux modes de vibrations externes des groupements PO_4 .

Les modes internes observés pour $Cu^I Zr_2 (PO_4)_3$ sont compatibles avec le groupe facteur D_{3d} .

Le spectre IR de $Cu^I Zr_2 (PO_4)_3$ (Fig. 3), en bon accord avec celui donné par P. Tarte (3), est semblable à celui obtenu pour $NaZr_2 (PO_4)_3$ par des auteurs antérieurs (1,2). Il présente quatre bandes de déformation et six de valence dont les valeurs sont portées au tableau 3. Ces valeurs sont compatibles avec l'hypothèse d'une symétrie de site C_2 des groupements PO_4 .

Le spectre IR de $Cu^I Ti_2 (PO_4)_3$ (Fig. 4), similaire à celui présenté par P. TARTE (3), est semblable à celui de la phase homologue du zirconium (Fig. 3). Toutefois, sa résolution est moins bonne, le nombre de raies distinctes a diminué, les massifs à 1000 et 370 cm^{-1} s'élargissent.

La substitution de Ti^{4+} à Zr^{4+} semble donc avoir une légère influence sur le degré de distorsion des sites de l'anion PO_4^{3-} , un déplacement des bandes de valence et de déformation de 10 à 20 cm^{-1} s'effectuant alors vers les grandes fréquences. Cet effet est particulièrement sensible pour la bande à 370 cm^{-1} (320 cm^{-1} pour

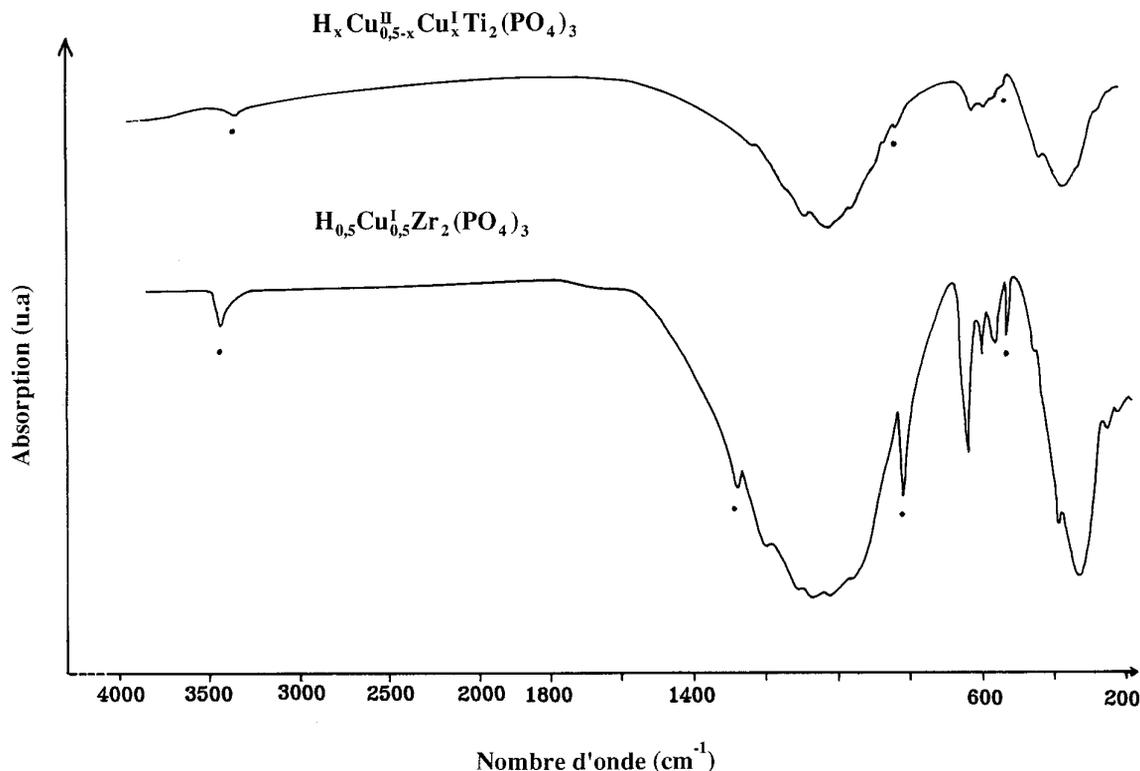


FIG. 5. Spectres IR des phosphates hydrogénés, $H_xCu_{0.5-x}Cu_xTi_2(PO_4)_3$ et $H_{0.5}Cu_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$. Les raies pointées sont spécifiques des liaisons O-H.

$Cu^I Zr_2(PO_4)_3$, caractéristique des vibrations de réseau liées aux groupements TiO_6 et ZrO_6 . De toute évidence la liaison Ti-O, plus covalente que la liaison Zr-O, affecte davantage la liaison antagoniste P-O qui devient alors plus ionique. Le spectre IR de $Cu^I Ti_2(PO_4)_3$, qui présente cinq bandes de valence et trois de déformation, est bien compatible avec une symétrie de site C_2 et le groupe facteur $D3d$.

$Cu_{0.5}^I M_2(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$). L'oxydation de Cu(I) en Cu(II) et la diminution du taux d'occupation du site $M(1)$ s'accompagnent probablement d'un abaissement de la symétrie de site des groupements PO_4 ainsi que de la multiplication du volume de la maille élémentaire. Ceci se traduit en Raman et en IR par un éclatement des bandes dû à la multiplication des modes. Le spectre Raman de $Cu_{0.5}^I Zr_2(PO_4)_3$ présente au moins vingt bandes de valence et sept bandes de déformation (Fig. 2). En Infrarouge, quatorze bandes et épaulements (ν_1, ν_3) de valence et douze bandes de déformation ($8\nu_4, 4\nu_2$) sont observés (Fig. 3).

Le nombre de bandes des spectres Raman et IR est compatible avec le dénombrement théorique des groupements PO_4^{3-} obtenu à partir du diagramme de corrélation dans l'hypothèse du groupe spatial $P\bar{1}$ (tableau 2).

Les spectres IR (Fig. 4) et Raman (Fig. 2) de $Cu_{0.5}^I Ti_2(PO_4)_3$ mettent en évidence une moins bonne résolution que ceux de la phase homologue au zirconium, ce qui traduit un plus grand désordre dans la distribution des tétraèdres PO_4 . Le nombre des bandes (ou épaulements) discernables est:

—en Raman: 11 ou 12 vibrations de valence et 11 vibrations de déformation.

—en Infrarouge: 12 vibrations de valence et 9 vibrations de déformation.

La similitude des spectres de diffraction X des phosphates $Cu_{0.5}^I M_2(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$) nous incite également à retenir pour la phase au titane l'hypothèse d'une maille de basse symétrie permettant de concilier toutes les données expérimentales.

$H_{0.5}Cu_{0.5}^I Zr_2(PO_4)_3$ et $H_xCu_{0.5-x}^I Cu_x^I Ti_2(PO_4)_3$. Les spectres IR des phosphates hydrogénés de type Nasicon sont relativement simples (Fig. 5). On peut noter une certaine ressemblance avec les spectres des composés $Cu^I M_2(PO_4)_3$ ($M = Ti, Zr$) avec cependant la présence de bandes supplémentaires dans la région des modes ν_2 . On peut remarquer également que les bandes sont plus larges et les épaulements moins bien résolus, ce qui permet d'envisager l'existence d'une certaine distribution de sites pour les groupements PO_4 . La présence de

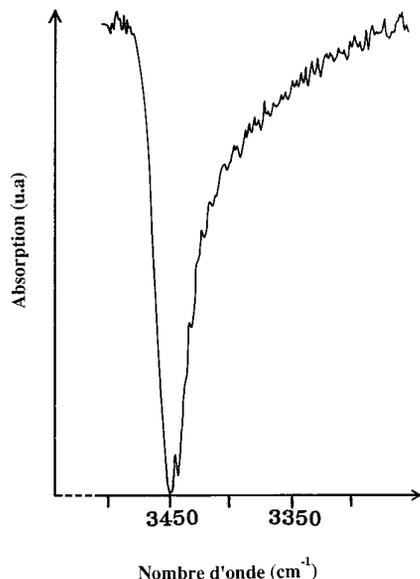


FIG. 6. Bande ν_{OH} dans $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

l'hydrogène se manifeste sur les spectres pour des nouvelles bandes situées à 3450 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} , 850 cm^{-1} et 530 cm^{-1} dans le cas de $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ et à 3400 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 520 cm^{-1} pour la phase homologue du titane. La bande à 3450 cm^{-1} est attribuée sans ambiguïté à une vibration de valence du groupement OH appartenant par conséquent à des anions HPO_4^{2-} . La présence de ces derniers va se manifester par une modification des vibrations des groupements PO_4 et par l'apparition de vibrations nouvelles dues aux groupements hydroxyles OH. Ainsi, la bande à 1280 cm^{-1} peut-être attribuée à un mode de déformation δ_{OH} , celle à 800 cm^{-1} à une valence $\nu_{\text{P-OH}}$ et celle à 530 cm^{-1} à une déformation δ_{OH} (22, 23). Les spectres IR s'interprètent donc bien par la présence simultanée de groupes PO_4^{3-} et HPO_4^{2-} . La faible intensité de la bande à 3450 cm^{-1} (ν_{OH}) observée pour le composé du titane confirme que la réduction de Cu(II) en Cu(I) n'est pas totale (Fig. 5).

Les spectres IR des deux phosphates hydrogénés sont en bon accord avec le dénombrement théorique des modes de vibrations obtenu pour une symétrie de groupe d'espace correspondant à la maille monoclinique de type Nasicon $C2/c$.

Dans $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, l'hydrogène présent sous forme de HPO_4^{2-} se situe vraisemblablement dans des sites $M(1)$ comme l'a montré une étude par RMN (24).

Etant donné la valeur élevée de la fréquence ν_{OH} (3450 cm^{-1}) et la finesse de la bande correspondante (Fig. 6), on tend à conclure à l'absence d'interaction par liaison hydrogène. La forme asymétrique pourrait traduire

l'existence d'une distribution aléatoire de la position de l'hydrogène dans les groupements HPO_4^{2-} , tout à fait compatible avec l'hypothèse de sa localisation en $M(1)$.

5. CONCLUSION

L'approche structurale des phosphates de cuivre de type Nasicon $\text{Cu}^{\text{I}}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, et $\text{H}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) par spectroscopie d'absorption Infrarouge et diffusion Raman a pu être menée à bien grâce à l'établissement de diagrammes de corrélation pur différentes symétries de site des groupements PO_4 au sein des types structuraux probables du réseau Nasicon.

L'oxydation de Cu(I) en Cu(II) dans les phosphates provoque un abaissement de la symétrie de site des groupements phosphates qui passe de C_2 (groupe facteur D_{3d}) dans un groupe spatial $R\bar{3}c$ à une symétrie ponctuelle C_1 dans un groupe d'espace $P\bar{1}$. Cet abaissement de symétrie se traduit par un éclatement des bandes dû à la multiplicité des modes de vibrations.

En revanche, la présence d'hydrogène tend à rehausser la symétrie spatiale ($C2/c$) avec formation d'entités HPO_4^{2-} , l'hydrogène se situant vraisemblablement dans les sites $M(1)$ de la structure Nasicon.

REFERENCES

1. M. Barj, H. Perthuis, et P. Colomban, *Solid State Ionics*, **11**, 157 (1983); *Solid State Ionics*, **9/10**, 845 (1983).
2. P. Tarte, A. Rulmont, et C. Merckaert-Ansay, *Spectrochim. Acta A* **42**(9), 1009 (1986).
3. J. M. Winaud, A. Rulmont, and P. Tarte, *J. Solid State Chem.* **107**, 356 (1993).
4. A. Mbandza, Thèse de l'Université de Compiègne, 1987.
5. A. Serghini, M. Kacimi, M. Ziyad, et R. Brochu, *J. Chem. Phys.* **85**(4), 499 (1980).
6. A. Mbandza, E. Bordes, P. Courtine, A. El Jazouli, J. L. Soubeyroux, G. Le Flem, et P. Hagenmuller, *React. Solids*, **5**, 315 (1988).
7. F. Oudet, A. Vejus, T. Kompany, E. Bordes, et P. Courtine, *Mater. Res. Bull.* **24**, 561 (1989).
8. G. Le Pollès, C. Parent, R. Olazuaga, G. Le Flem, et P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci. II*, **306**, 765 (1988).
9. A. El Jazouli, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1986.
10. G. Le Pollès, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 1987.
11. L. O. Hagman et P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1822 (1968).
12. R. Masse, A. Durif, J. C. Guitel, et J. Tordjman, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **95**, 47 (1972).
13. J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, et J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
14. H. Y. P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **11**, 173 (1976).
15. E. McCarron, J. K. Calabrese, and M. A. Subramanian, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1421 (1987).
16. I. Bussereau, M. S. Belkhiria, P. Gravereau, A. Boireau, J. L. Soubeyroux, R. Olazuaga, and G. Le Flem, *Acta Crystallogr. C* **48**, 1741 (1992).
17. M. Pintard-Screpel, F. D. Yvoire, et F. Rémy, *C. R. Acad. Sci. C*, **286**, 381 (1978).

18. J. P. Boilot, G. Collin, et R. Comes, *Solid State Commun.* **45**, 231 (1983).
19. J. P. Boilot, G. Collin, et P. Colomban, *Mater. Res. Bull.* **22**, 662 (1987).
20. M. Guiot Da La Rochere, Thèse 3ème cycle, Université P. et M. Curie, Paris VI, 1984.
21. M. Kizilyalli, A. Sungur, et D. S., Jones, *J. Less Common Met.* **110**, 249 (1985).
22. E. E. Berry et C. B. Baddiel, *Spectrochim. Acta A* **23**, 2089 (1967).
23. E. E. Berry, *Spectrochem. Acta A*, 1727 (1968).
24. G. Le Pollès, J. Sénégas, I. Bussereau, R. Olazcuaga, G. Le Flem, et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **87**, 1 (1990).